

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 1月30日

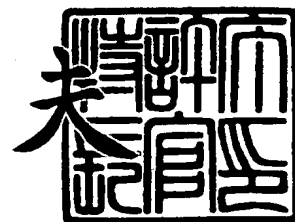
出願番号  
Application Number: 特願2003-021566  
[ST. 10/C]: [JP2003-021566]

出願人  
Applicant(s): 株式会社半導体先端テクノロジーズ

2004年 1月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 02PP016A

【提出日】 平成15年 1月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00  
H01L 21/302

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市小野川 1 6 番地 1 株式会社半導体先端  
テクノロジーズ内

【氏名】 久米 聡

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市小野川 1 6 番地 1 株式会社半導体先端  
テクノロジーズ内

【氏名】 西森 浩友

【特許出願人】

【識別番号】 597114926

【氏名又は名称】 株式会社半導体先端テクノロジーズ

【代理人】

【識別番号】 100082175

【弁理士】

【氏名又は名称】 高田 守

【電話番号】 03-5379-3088

【選任した代理人】

【識別番号】 100106150

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 英樹

【電話番号】 03-5379-3088

**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 049397**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0214704**【プルーフの要否】** 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 エッチング装置、エッチング方法および半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上の被加工膜をウェットエッチングするエッチング装置であって、

前記被加工膜上に薬液を供給する薬液供給部と、

前記薬液を介して紫外光を前記被加工膜に照射する紫外光照射部と、

を備えたことを特徴とするエッチング装置。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のエッチング装置において、

前記紫外光は、前記被加工膜を形成する分子の結合エネルギーよりも高いエネルギーを有することを特徴とするエッチング装置。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載のエッチング装置において、

前記紫外光照射部は、前記被加工膜から 2 mm ～ 5 mm 離れた位置に配置されたことを特徴とするエッチング装置。

【請求項 4】 請求項 1 から 3 の何れかに記載のエッチング装置において、

前記紫外光照射部は、

前記紫外光を発する光源と、

該光源を収納し、前記被加工膜と対向する面に光透過窓を有する収納部と、を備え、

前記薬液供給部は、前記光透過窓と前記被加工膜との隙間の側方に配置され、該隙間に連続的に前記薬液を供給するノズルを備えたことを特徴とするエッチング装置。

【請求項 5】 請求項 4 に記載のエッチング装置において、

前記光透過窓の上に界面活性剤の層が形成されていることを特徴とするエッチング装置。

【請求項 6】 請求項 4 又は 5 に記載のエッチング装置において、

前記薬液供給部は、前記ノズルに接続された切替バルブと、

前記切替バルブに接続され、前記薬液を供給する配管と、

前記切替バルブに接続され、洗浄用の超純水を供給する配管と、



を更に備えたことを特徴とするエッチング装置。

【請求項 7】 請求項 1 から 6 の何れかに記載のエッチング装置を用いて被加工膜をウェットエッチングする工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 基板上の被加工膜をウェットエッチングする方法であって、前記被加工膜上に薬液を供給する工程と、前記薬液を介して前記被加工膜に紫外光を照射する工程と、を含むことを特徴とするエッチング方法。

【請求項 9】 請求項 8 に記載のエッチング方法において、前記薬液を供給する工程と、前記紫外光を照射する工程とを同時に行うことを特徴とするエッチング方法。

【請求項 10】 請求項 8 又は 9 に記載のエッチング方法において、前記被加工膜を形成する分子の結合エネルギーよりも高いエネルギーを有する前記紫外光を照射することを特徴とするエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、半導体製造装置に係り、特にウェットエッチング装置、ウェットエッチング方法および半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、先端デバイス向けのゲート絶縁膜として高誘電率膜が用いられている。この高誘電率膜は、成膜後に行われる熱処理（アニール）によって膜の緻密化が促進され、エッチングされにくい物性へと変化する。

従来より、被エッチング膜のエッチング処理には、被エッチング膜と薬液とを接触させて、その薬液中に解離したエッチャントによりエッチングするウェットエッチング、又は、プラズマ中で励起されたラジカル及びイオン種を基板に引き込み、被エッチング膜を強制的にエッチングするドライエッチングが用いられている。

**【0003】****【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、アニール後の高誘電率膜のような緻密な薄膜をウェットエッチングする場合、極めてエッチングレートが低いという問題があった。このため、スループットが著しく低下してしまうという問題があった。

また、ウェットエッチングに代えて緻密な薄膜をドライエッチングする場合、ウェットエッチングよりも高いエッチングレートが得られるが、除去すべきでない下地膜まで連続的にエッチングしてしまうという問題があった。すなわち、ドライエッチングでは下地膜に対するエッチング選択比が十分に得られないという問題があった。

従来、このようなエッチング困難性が、高誘電率膜を先端デバイスに適用する際に大きな障害となっていた。

**【0004】**

本発明は、上記従来の課題を解決するためになされたもので、被加工膜の下地膜に対するエッチング選択比が高く、高いエッチングレートを有するエッチング装置およびエッチング方法を提供することを目的とする。

**【0005】****【課題を解決する為の手段】**

この発明に係るエッチング装置は、基板上の被加工膜をウェットエッチングするエッチング装置であって、

前記被加工膜上に薬液を供給する薬液供給部と、

前記薬液を介して紫外光を前記被加工膜に照射する紫外光照射部と、

を備えたことを特徴とするものである。

**【0006】**

この発明に係るエッチング装置において、前記紫外光は、前記被加工膜を形成する分子の結合エネルギーよりも高いエネルギーを有することが好適である。

**【0007】**

この発明に係るエッチング装置において、前記紫外光照射部は、前記被加工膜から2mm～5mm離れた位置に配置されることが好適である。



## 【0008】

この発明に係るエッチング装置において、前記紫外光照射部は、  
前記紫外光を発する光源と、  
該光源を収納し、前記被加工膜と対向する面に光透過窓を有する収納部と、を  
備え、

前記薬液供給部は、前記光透過窓と前記被加工膜との隙間の側方に配置され、  
該隙間に連続的に前記薬液を供給するノズルを備えることが好適である。

## 【0009】

この発明に係るエッチング装置において、前記光透過窓の上に界面活性剤の層  
が形成されていることが好適である。

## 【0010】

この発明に係るエッチング装置において、前記薬液供給部は、前記ノズルに接  
続された切替バルブと、

前記切替バルブに接続され、前記薬液を供給する配管と、  
前記切替バルブに接続され、洗浄用の超純水を供給する配管と、  
を更に備えることが好適である。

## 【0011】

この発明に係る半導体装置の製造方法は、上記エッチング装置を用いて被加工  
膜をウェットエッチングする工程を含むことを特徴とするものである。

## 【0012】

この発明に係るエッチング方法は、基板上の被加工膜をウェットエッチングす  
る方法であって、

前記被加工膜上に薬液を供給する工程と、  
前記薬液を介して前記被加工膜に紫外光を照射する工程と、  
を含むことを特徴とするものである。

## 【0013】

この発明に係るエッチング方法において、前記薬液を供給する工程と、前記紫  
外光を照射する工程とを同時に行うことが好適である。

## 【0014】

この発明に係るエッチング方法において、前記被加工膜を形成する分子の結合エネルギーよりも高いエネルギーを有する前記紫外光を照射することが好適である。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。図中、同一または相当する部分には同一の符号を付してその説明を簡略化ないし省略することがある。

#### 【0016】

##### 実施の形態1.

図1は、本発明の実施の形態1によるエッチング装置を説明するための概略断面図である。詳細には、基板上に形成された被エッチング膜をウェットエッチングするエッチング装置を説明するための図である。

#### 【0017】

図1に示すように、緻密な薄膜である被エッチング膜（被加工膜）が形成された基板11が、回転ステージ5上に回転自在に保持される。詳細には、回転ステージ5上にはピン4が複数設けられており、基板11の端部（側縁部）がこれらのピン4により挟み込まれることにより固定されている。なお、基板11を静電チャックにより保持してもよい。

#### 【0018】

回転ステージ5の中心には回転軸6が設けられ、この回転軸6を中心に回転ステージ5が回転することにより基板11も所望の回転速度で回転する。回転ステージ5は、例えば、薬液塗布時に300～500rpm程度の回転速度で回転し、乾燥時に2000～3000rpm程度の回転速度で回転する。

#### 【0019】

また、被エッチング膜は、例えば、ALD（Atomic Layer Deposition）法を用いて成膜した後に、アニール処理（PDA：Post Deposition Annealing）が施されたHfO<sub>2</sub>膜やHfAlO膜のような高誘電率膜（High-k膜）である。



**【0020】**

薬液配管 7 先端に設けられたノズル 8 から薬液 9 が、基板 11 上の被エッチング膜表面に供給される。薬液配管 7 は、バルブやポンプを介して薬液を貯留する薬液槽に、又は付帯設備の薬液供給ラインに接続されている（図示省略）。

また、薬液 9 は、例えば、リン酸系ベースのエッチャントを含有するものを用いることができる。なお、所望の特性を得るため、薬液 9 に、界面活性剤等を添加してもよい。

**【0021】**

基板 11 の上方には、薬液 9 を介して被エッチング膜に紫外光を照射する光源 1 であるランプを収納したランプハウス 2 が配置されている。ランプ 1 としては、例えば、KrCl（波長 222 nm）、Xe<sub>2</sub>（172 nm）、Kr<sub>2</sub>（147 nm）、Ar<sub>2</sub>（126 nm）エキシマランプ等を用いることができる。ここで、ランプ 1 は、被エッチング膜を形成する分子の結合エネルギーよりも高いエネルギーで紫外光を照射する。紫外光のエネルギーは、紫外光の照射時間により制御可能であり、照射時間は例えば 10 sec～200 sec である。

また、ランプ 1 から発せられた紫外光の波長に対して高い透過率を有するように、薬液 9 の材料や、被エッチング膜上の厚み等が制御される。

**【0022】**

ランプハウス 2 の下面には、基板 11 と同じか、或いはそれ以上のサイズを有する開口が形成されている。この開口は、ランプ 1 から発せられた紫外光が透過する材質で形成された光透過窓 3 で覆われている。この光透過窓 3 は、例えば、石英ガラスで形成された窓（以下「石英ガラス窓」という。）である。

また、石英ガラス窓 3 により密閉されたランプハウス 2 の内部は、窒素等の不活性ガスが充填されている。これにより、酸素存在下で吸収される波長を有するランプ 1 を使用することができる。石英ガラス窓 3 における紫外光の照度は、例えば、5～20 mW/cm<sup>2</sup> 程度が好適である。

**【0023】**

ランプハウス 2 の上面には、該ランプハウス 2 を上下方向に駆動する駆動部 10 が設けられている。この駆動部 10 の駆動により、紫外光を照射する際にはラ

ンプハウス 2 が基板 11 近傍に配置され、ランプ 1 からの紫外光を至近距離にある被エッチング膜に作用させることができる。詳細には、基板 11 表面から 2 mm ~ 5 mm 程度離れた上方に石英ガラス窓 3 が位置するように、ランプハウス 2 が配置される。

#### 【0024】

次に、上記エッチング装置の動作、すなわち被エッチング膜のウェットエッチングについて説明する。

まず、被エッチング膜として  $\text{HfO}_2$  膜が形成された基板 11 を、ピン 4 により回転ステージ 5 上に固定する。そして、回転軸 6 を中心に回転ステージ 5 を回転させることにより基板 11 を 300 ~ 500 rpm の回転速度で回転させながら、ノズル 8 から基板 11 上にリン酸系ベースのエッチャントを含む薬液 9 を供給する。その後、薬液 9 が基板 11 上に十分に薄くかつ均一に広がった時点で、回転を止める。このとき、薬液 9 は基板 11 から流れ去ることなく、基板 11 全体に所望の厚みで塗布されている。

#### 【0025】

そして、石英ガラス窓 3 がピン 4 に干渉せず、基板 11 表面から 2 mm ~ 5 mm 程度離れた位置となるように、駆動部 10 によりランプハウス 2 を下降させ、予め点灯させておいたランプ 1 から薬液 9 を介して  $\text{HfO}_2$  膜に紫外光を照射する。このとき、紫外光の光エネルギーが  $\text{HfO}_2$  膜の  $\text{Hf}-\text{O}$  結合を切断し、予め塗布しておいた薬液 9 に含まれるエッチャントによりエッチング反応が進行する。

#### 【0026】

所望のエッチング終了後、ランプ 1 による紫外光照射を止め、駆動部 10 によりランプハウス 2 を上昇させるとともに、別途水洗ノズルから超純水を基板 11 上に吐出させ、基板 11 上に残留する薬液 9 を洗い流す。

その後、回転ステージ 5 により基板 11 を 2000 ~ 3000 rpm 程度で回転させることにより、基板 11 上の超純水を振り切り、乾燥を行う。

#### 【0027】

以上説明したように、本実施の形態 1 では、緻密な被エッチング膜上に薬液 9

を供給した後、該被エッチング膜を形成する分子の結合エネルギーを上回る光エネルギーを有する紫外光を薬液 9 を介して被エッチング膜に照射した。この紫外光の照射により、被エッチング膜を形成する分子の結合が切断され、薬液 9 と接触する被エッチング膜のエッチングレートが大幅に増大する。すなわち、被エッチング膜の分子結合が最も切断された状態でウェットエッチングすることにより、エッチングレートを大幅に増大させることができる。従って、エッチング処理時間を短縮することができ、スループットを向上させることができる。また、下地膜に対して高いエッチング選択比を有するため、ドライエッチングを用いる場合のように下地膜を連続してエッチングするような問題も発生しない。これにより、先端デバイスに緻密な高誘電率膜を適用することができる。

#### 【0028】

また、本実施の形態 1 で用いられる薬液 9 は、ランプ 1 が有する波長に対して高い透過率を有する。このため、ランプ 1 から発せられた紫外光が薬液 9 によりほとんど吸収されず、該紫外光は十分な光エネルギーで被エッチング膜に到達することができる。よって、薬液 9 による紫外光の光エネルギーのロスを極力低減することが可能である。

#### 【0029】

また、熱交換器やホットプレート等を用いて薬液 9 や基板 11 の温度を上げることにより、エッチングレートを更に向上させることができる。しかし、この場合、薬液 9 の蒸発量が増加することとなり、ランプハウス 2 下部の石英ガラス窓 3 の表面に、結露による曇りが生じてしまう可能性がある。この曇りにより紫外光が散乱してしまい、被エッチング膜への紫外光の作用が不十分となる可能性がある。

この対策として、疎水基を有する界面活性剤等を石英ガラス窓 3 に塗布することが好適である。この界面活性剤の膜により、石英ガラス窓 3 の結露を防止することができ、紫外光の光エネルギーのロスを防止することが可能となる（後述する実施の形態 2 についても同様）。

#### 【0030】

また、薬液 9 を 1 回供給しただけでは、エッチング中に消費される薬液 9 中の

エッチャントの量が不十分で、途中でエッチング反応が止まってしまう場合も考えられる。このようにエッチャントの供給律速になる場合には、駆動部 10 によりランプハウス 2 を一旦基板 11 近傍から離して（上昇させて）、再度ノズル 8 から薬液 9 を供給した後、ランプハウス 2 を基板 11 近傍に下降させて紫外光照射を再度行うのがよい。

#### 【0031】

しかし、エッチングのメカニズム上、極めてエッチャントの供給律速になる場合には、薬液供給と紫外光照射とを何回も繰り返す必要があるため、プロセス時間が長くなり、スループットが低下してしまう。また、薬液塗布後に照射される紫外光の光エネルギーが与える熱により薬液 9 が乾燥してしまい、エッチング後の水洗時に不可逆な状態に変化する場合がある。かかる場合に、有効な手段を後述の実施の形態 2 として説明する。

#### 【0032】

なお、本実施の形態 1 では、被エッチング膜が高誘電率膜である場合について説明したが、これに限らず、ウェットエッチングレートが低い膜に対して本発明を適用することができ、特に緻密な薄膜に対して好適である（後述する実施の形態 2 についても同様）。

#### 【0033】

また、本発明者は、本実施の形態 1 の比較例として、ランプ 1 から被エッチング膜に紫外光を最初に照射した後、被エッチング膜上に薬液 9 の塗布を行った。しかし、この比較例では、本実施の形態 1 と比較してエッチングレートの増大が僅かであり、所望の効果が得られなかった。

#### 【0034】

実施の形態 2.

図 2 は、本発明の実施の形態 2 によるエッチング装置を説明するための概略断面図であり、図 3 は、図 2 に示したエッチング装置における基板近傍を示す上面図である。

本実施の形態 2 によるエッチング装置は、上述したように、極めてエッチャントの供給律速になる場合に特に好適である。

## 【0035】

図2に示すように、被エッチング膜が形成された基板11は、該基板11よりも広い面積を有する板状のステージ12上に保持される。ステージ12上には例えば2～5mmの高さを有するピン4が複数設けられ、基板11の端部がこれらのピン4により挟み込まれることにより固定されている。

## 【0036】

実施の形態1と同様に、ランプ1を収納したランプハウス2は、駆動部10により上下方向に移動する。紫外光を照射する際には、基板11表面から2mm～5mm程度離れた上方に石英ガラス窓3が位置するように、ランプハウス2が配置される。

## 【0037】

石英ガラス窓3と基板11との隙間には、該隙間の側方に配置されたスリット状のフラットノズル13の先端部分が差し込まれ、フラットノズル13から隙間に薬液9が連続的に供給される。ここで、図3に示すように、ステージ12上には、フラットノズル13と直交し、基板11を挟み込むように一对のガイド16が形成されている。これにより、フラットノズル13から基板11の一端に供給された薬液9は、ガイド16によりその一端と対向する他端の方向（すなわち、フラットノズル13の反対方向）に導かれ、徐々にその隙間を満たしていく。さらに、フラットノズル13から供給された薬液9の過剰分は、フラットノズル13の反対方向から流れ出る。

## 【0038】

また、フラットノズル13は配管15の一端に接続されている。配管15の他端は、切替バルブ14を介して、薬液用配管15aと超純水用配管15bとに接続されている。すなわち、切替バルブ14の切り替え動作により、フラットノズル13及び配管15が、薬液用配管15a又は超純水用配管15bと接続される。

## 【0039】

次に、上記エッチング装置の動作、すなわち被エッチング膜のウェットエッチングについて説明する。

先ず、被エッチング膜としてHfO<sub>2</sub>膜が形成された基板11を、ステージ12上に固定する。

そして、石英ガラス窓3がピン4に干渉せず、基板11表面から2mm～5mm程度離れた位置となるように、駆動部10によりランプハウス2を下降させる。

#### 【0040】

次に、石英ガラス窓3と基板11との隙間に側方からフラットノズル13の先端部分を差し込み、フラットノズル13から連続的に該隙間に薬液9を供給する。この薬液9の供給と同時に、ランプ1から薬液9を介してHfO<sub>2</sub>膜に紫外光を照射する。

このとき、紫外光の光エネルギーがHfO<sub>2</sub>膜のHf-O結合を切断し、フラットノズル13から供給された薬液9に含まれるエッチャントによりエッチング反応が進行する。また、フラットノズル13から供給された薬液9はガイド16によりフラットノズル13の反対側に導かれ上記隙間を徐々に埋めていき、その後上記隙間を満たす。さらに一定流量で薬液9を供給し続けることにより、過剰の薬液9はフラットノズル13の反対側の基板11の外に流出する。これにより、被エッチング膜上には、エッチャントリッチな薬液9が供給される。

#### 【0041】

所望のエッチング終了後、ランプ1による紫外光照射を止める。そして、ランプハウス2の位置はそのままの状態、切替バルブ14を切り替えて、フラットノズル13から上記隙間に超純水を供給して、基板11上に残留する薬液9を洗い流す。このとき、基板11上に残存する薬液9を洗い流すだけでなく、石英ガラス窓3のように薬液9と接液した部分の洗浄も同時に行われる。

#### 【0042】

以上説明したように、本実施の形態2では、フラットノズル13による薬液9の供給と、ランプ1による紫外光の照射とを同時に行ってウェットエッチングした。従って、実施の形態1と同様の効果が得られる。

さらに、本実施の形態2では、ウェットエッチングの間、すなわちランプ1により紫外光を照射している間に、石英ガラス窓3と基板11との間の隙間に、フ

フラットノズル 13 により薬液 9 を連続して供給するようにした。これにより、被エッチング膜上に常にエッチャントリッチな薬液 9 を供給することができる。従って、実施の形態 1 よりもエッチングレートを更に増大させることができる。よって、上述した極めてエッチャント供給律速のエッチング反応の場合でも、薬液供給と紫外光照射とを繰り返す必要がなく、プロセス時間が長くなりスループットが低下することを防止することができる。また、薬液 9 が乾燥して水洗時に不可逆な状態に変化することも防止することができる。

また、本実施の形態 2 では、切替バルブ 14 の切替動作により、フラットノズル 13 から超純水を供給するようにした。これにより、基板 11 の洗浄だけでなく、フラットノズル 13 や石英ガラス窓 3 のような接液部分の洗浄を行うことができる。よって、別途超純水用のノズルを設ける必要がなく、エッチング装置の簡略化およびコスト低減が可能となる。

#### 【0043】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、被加工膜の下地膜に対するエッチング選択比が高く、高いエッチングレートを有するエッチング装置およびエッチング方法を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施の形態 1 によるエッチング装置を説明するための概略断面図である。

【図 2】 本発明の実施の形態 2 によるエッチング装置を説明するための概略断面図である。

【図 3】 図 2 に示したエッチング装置における基板近傍を示す上面図である。

#### 【符号の説明】

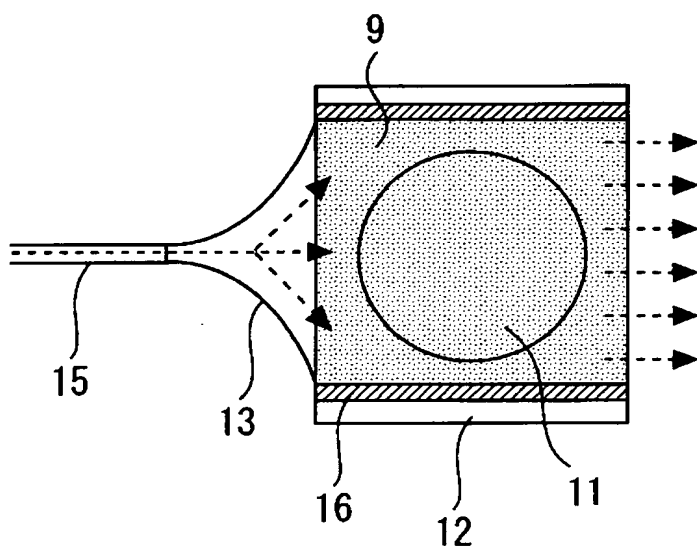
- 1 光源 (ランプ)
- 2 ランプハウス
- 3 光透過窓 (石英ガラス窓)
- 4 ピン

- 5 回転ステージ
- 6 回転軸
- 7 薬液配管
- 8 ノズル
- 9 薬液
- 1 0 駆動部
- 1 1 基板
- 1 2 ステージ
- 1 3 フラットノズル
- 1 4 切替バルブ
- 1 5 配管
  - 1 5 a 薬液用配管
  - 1 5 b 超純水用配管
- 1 6 ガイド





【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 被加工膜の下地膜に対するエッチング選択比が高く、高いエッチングレートを有するエッチング装置およびエッチング方法を提供する。

【解決手段】 被エッチング膜が形成された基板 1 1 を回転ステージ 5 上に固定する。基板 1 1 を回転させながら、ノズル 8 からエッチャントを含む薬液 9 を基板 1 1 上に供給する。紫外光を発するランプ 1 を収納するランプハウス 2 の石英ガラス窓 3 と基板 1 1 との間隔が 2 ～ 5 mm 程度となるように、駆動部 1 0 によりランプハウス 2 を下降させて、紫外光を薬液 9 を介して被エッチング膜に照射する。紫外光の照射は、被エッチング膜を形成する分子の結合エネルギーよりも高いエネルギーで行う。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 2 1 5 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 7 1 1 4 9 2 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 7 年 8 月 1 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市戸塚区吉田町 2 9 2 番地

氏 名

株式会社半導体先端テクノロジーズ

2. 変更年月日

2 0 0 2 年 4 月 1 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

茨城県つくば市小野川 1 6 番地 1

氏 名

株式会社半導体先端テクノロジーズ